

(11)Publication number :

JP08-222214

(43)Date of publication of application : 30.08.1996

(51)Int.Cl.

H01M 4/40

H01M 4/06

(21)Application number : 07-030632

(71)Applicant : YUASA CORP

(22)Date of filing : 20.02.1995

(72)Inventor : NODA TOMOHIKO
NAKAJIMA YASUMASA

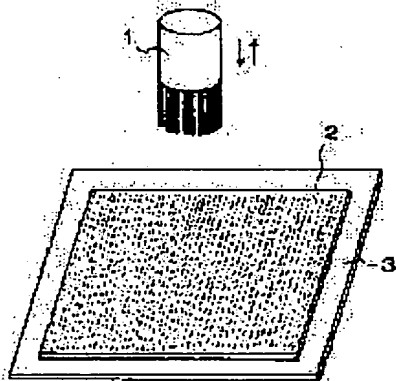
(54) LITHIUM BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce voltage drop in discharging, especially in the voltage drop condition at a low temperature, by providing minute unevenness on the surface of a negative electrode active material, in a lithium battery.

CONSTITUTION: In a battery in which lithium or lithium alloy is used as a negative electrode, a minute unevenness is provided on the surface of the negative electrode. A jig with bundled pins is used, for example, and the surface of a lithium foil is picked numerous times to form an uneven surface. As a result, the surface area of a negative electrode active material is made about two times the normal one. Electrolyte

solution or an organic polymer solid electrolyte is provided in the minute recesses of the negative electrode active material surface. This battery has a very small cell voltage drop when a pulse voltage is given in an ambient at the temperature lower than the freezing point.



(Example 2)

As shown in Figure 4, many hollows were prepared on the surface of lithium foil 5 by means that lithium foil 5 was passed through a metallic roll 4 of which surface was etched with micro uneven pattern. 6 in Figure shows a SUS foil. The mixture of polymer and electrolyte solution was hardened on the above mentioned lithium by irradiation of electron. The thin-type lithium battery was prepared by laminating a positive electrode on the above mentioned lithium foil.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-222214

(43) 公開日 平成8年(1996)8月30日

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/40			H 0 1 M 4/40	
4/06			4/06	X

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平7-30632

(22) 出願日 平成7年(1995)2月20日

(71) 出願人 000006688

株式会社ユアサコーポレーション

大阪府高槻市城西町6番6号

(72) 発明者 野田 智彦

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

アサコーポレーション内

(72) 発明者 中嶋 保正

大阪府高槻市城西町6番6号 株式会社ユ

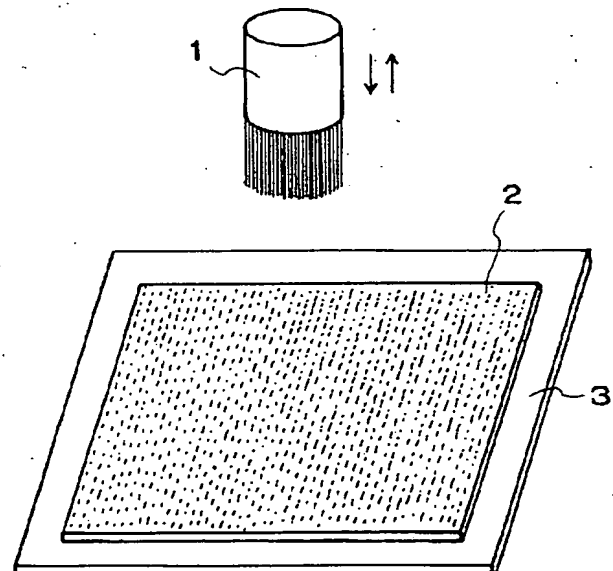
アサコーポレーション内

(54) 【発明の名称】 リチウム電池

(57) 【要約】

【目的】 氷点下の環境下でパルス負荷を与えられたときのセル電圧降下を極めて小さくしたリチウム電池を提供することを目的とする。

【構成】 負極活物質としてリチウム又はリチウム合金、イオン伝導性物質として電解液及び／又は有機高分子固体電解質を用いたリチウム電池において、該負極活物質表面に微小な凹凸を設けたリチウム電池とすることで、上記目的を達成できる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 負極活物質としてリチウム又はリチウム合金、イオン伝導性物質として電解液及び／又は有機高分子固体電解質を用いたリチウム電池において、該負極活物質表面に微小な凹凸を設けたことを特徴とするリチウム電池。

【請求項2】 負極活物質としてリチウム又はリチウム合金、イオン伝導性物質として電解液及び／又は有機高分子固体電解質を用いたリチウム電池において、該負極活物質表面に微小な凹部を設けたことを特徴とするリチウム電池。 10

【請求項3】 前記負極活物質の表面積が、通常の約2倍以上である請求項1又は2記載のリチウム電池。

【請求項4】 前記微小凹部内に前記電解液及び／又は有機高分子固体電解質が配置されている請求項1又は2記載のリチウム電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、リチウム電池に関し、放電時の電圧降下、とりわけ低温使用時における電圧降下の改良に関するものである。 20

【0002】

【従来の技術】最近のマイクロエレクトロニクス化は、各種電子機器のメモリーバックアップ用電源に代表されるように、電池の電子機器内収納、エレクトロニクス素子および回路との一体化に伴って、電池の小型化、軽量化、薄型化とともに高エネルギー密度を有する電池とが強く要望されている。近年、一次電池の分野では、既にリチウム電池などの小型、軽量の電池が実用化されているが、その用途分野は限られたものである。 30

【0003】そこで、従来の鉛電池、ニッケル-カドミウム電池に代わる電池として、より小型軽量化が可能な非水電解液を用いた二次電池がより注目されているが、電極活物質のサイクル特性、自己放電特性などの実用特性をより向上させるために現在も多くの研究機関で検討されている。

【0004】従来、基板や機器への電池の装着に関し、円筒型、ボタン型といった電池形状は、機器内の体積利用率の点で効率的とはいえ、電池は、電子機器のデザインを制限する大きな因子となっていた。薄型フィルム状電池は、機器内のデッドスペースを有効に利用できること、電池の形状を任意に決定できることから、電子機器のデザインは、もはや電池に制限されることがなくなるといふ点で注目されている。 40

【0005】薄型フィルム状電池の生産に当たっては、高分子固体電解質を用いることが、電池の注液工程を無くせることから、製造工程が大きく簡略化できるという特徴があり開発が進んでいる。

【0006】薄型フィルム状電池は、定期券、IDカード、物流タグなどへの利用が期待されている。ところ 50

が、例えば物流タグでは、薄型フィルム電池を具備したタグは製品または部品に張り付けられ、ある場合には冷蔵庫で保管される。このように、薄型フィルム電池は広い温度範囲での使用に耐えることが求められる。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】薄型フィルム電池を低温で使用する場合の品質上の問題点としては、電池の放電時に電池電圧の降下が大きいことがあり、低温放電時の電圧降下を小さくすることが必要とされた。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は上記目的を達成するべく、負極にリチウムまたはリチウム合金を用いた電池において負極電極面に凹凸を設けたことを特徴とするリチウム電池である。また、イオン伝導性材料として有機高分子固体電解質を用い、負極にリチウムまたはリチウム合金を用いた電池において、負極電極面に凹凸を設けたことを特徴とするリチウム電池である。

【0009】

【作用】上記用途に用いられる放電負荷パターンはパルスである。我々は、 -20°C 以下の環境においてパルス負荷パターンを与えたときの電圧降下を与える部位を調べたところ、従来の電池では負極界面の寄与が正極界面の寄与に対してはるかに大きいことが分かった。そこで、負極界面を改良することで電池の電圧降下を抑えることが可能であるとの結論に達した。

【0010】本発明は、負極電極表面に凹凸を与えることにより、電極作用面積を増大させ、単位面積あたりの電流密度を下げることにより電圧降下を小さくするものである。必要とされる表面増大の程度は十分な改良効果を算術的に導くものでなければならず、このためには、用いられる用途にもよるが、断面形状から幾何学的に算出した表面積が断面が平坦であるとして計算した表面積の少なくとも2倍以上であることが求められる。さらに、該凹部内に電解液及び／又は有機高分子固体電解質を接触させることでイオンの移動量を増加せしめ、単位面積あたりの電流密度を低下させた。また、この効果はとりわけ氷点下での作動環境において顕著であることが実験によって明らかになった。

【0011】

【実施例】

（実施例1）以下の実験はリチウム圧延に適する雰囲気を具備した露点 -50°C 以下のグローブボックス中で行った。40mmX40mmのSUS板上に、30mmX30mmX0.4mmのリチウム箔、ポリアセタール樹脂板の順に重ね、ハンドバイスで加圧することにより圧着した。次に図1に示す如く、虫ピンを20本束ねた治具1を用い、1平方センチメートル当たり最大250回までリチウム箔2の表面を突き刺した。なお、図中3はSUS板である。その後、マイクロスコブで表面を観察し、画像解析により疑似的に表面積を算出した。図2

は、表面処理後のリチウム箔の要部断面図である。

【0012】アクリレート基を末端に持つ3官能性ポリエーテルとγ-ブチロラクトンに1モル/lのLiBF₄を溶解させた電解液とを1:3の重量比で混合したものに、シリコン粉末を混ぜ合わせ、上記リチウム上に20μmの厚みに印刷し、電子線照射することにより硬化させた。一方、10重量比のカーボンを含んでいる二酸化マンガン粉末にアクリレート基を末端に持つ3官能性ポリエーテルとγ-ブチロラクトンに1モル/lのLiBF₄を溶解させた電解液とを1:3の重量比で混合したものを重量比で3:1の割合で混ぜ合わせ、新たなSUS箔上に30μmの厚さに印刷し、電子線を照射することにより硬化させた。

【0013】上記二枚の印刷されたSUS箔を張り合わせ、周囲をシールし、薄型リチウム電池を作成した。この電池を-20℃にて20mAで100msec放電、100msec休止のパルス放電試験を行った。その結果を、算出された表面積から求めた面積増加率と電圧降下との関係を図3に示す。

【0014】(実施例2) 35mmx35mmのSUS箔上に、30mmx30mmの穴の開いた金属枠体を載せ、40μmリチウム箔を上方に配置し、ポリアセタール樹脂板を取り付けたスタンプ状の治具でリチウムを30mmx30mmに打ち抜き、圧着させた。次に図4に示す如く、表面に微細凹凸パターンをエッチング加工した金属ロール4を通し、リチウム箔5の表面に多数の凹部を設けた。なお、図中6はSUS箔である。

【0015】アクリレート基を末端に持つ3官能性ポリエーテルとγ-ブチロラクトンに1モル/lのLiBF₄を溶解させた電解液とを1:3の重量比で混合したものに、シリコン粉末を混ぜ合わせ、上記リチウム上に20μmの厚みに印刷し、電子線照射することにより硬化させた。一方、10重量比のカーボンを含んでいる二酸化マンガン粉末にアクリレート基を末端に持つ3官能性ポリエーテルとγ-ブチロラクトンに1モル/lのLiBF₄を溶解させた電解液とを1:3の重量比で混合したものを重量比で3:1の割合で混ぜ合わせ、新たなSUS箔上に30μmの厚さに印刷し、電子線を照射することにより硬化させた。

【0016】上記二枚の印刷されたSUS箔を張り合わせ、周囲をシールし、薄型リチウム電池を作成した。電池サイズは、外装を含め35mmx35mmx0.2m

mである。この電池を-20℃にて20mA、-40℃にて2mAで100msec放電、100msec休止のパルス放電試験を連続して100回まで行った。その結果を図5に示す。図5は、各サイクルのパルス放電によって最も電位の下がった点を結んだ図である。図中Aは実施例2のリチウム電池の-20℃におけるパルス放電結果、Bは実施例2のリチウム電池の-40℃におけるパルス放電結果を示している。

【0017】(比較例) 実施例2において、表面に微細凹凸パターンをエッチング加工した金属ロールを通すことを行わなかったこと以外は全く同様の方法で薄型リチウム電池を作成した。この電池を-20℃にて20mA、-40℃にて2mAで100msec放電、100msec休止のパルス放電試験を行った。その結果を図5に合わせて示す。図中Cは比較例のリチウム電池の-20℃におけるパルス放電結果、Dは比較例のリチウム電池の-40℃におけるパルス放電結果を示している。

【0018】

【発明の効果】図に示すように、リチウム電極表面に凹凸を設けたものは、従来の電池に比べて氷点下の環境下でパルス負荷を与えられたときのセル電圧降下が極めて小さく、本発明の効果は大である。なお、本発明では、凹凸を設けるための手段(例えば微小凹部を設けたロール又はスタンプなどの使用)及び過程(集電体面に負極活物質を配置する前後工程など)、正極に用いる電極活物質材料の種類、固体電解質を形成するポリマー材料の種類、リチウム塩の種類、リチウム塩の含有量、電池サイズについては電池用途及び生産方法により随時選択されるものであり、特に限定しない。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1におけるリチウム表面を虫ピンで突き刺す工程の概念図である。

【図2】表面処理後のリチウム箔の要部断面図である。

【図3】実施例1の電池を-20℃において試験した結果につき、リチウム表面の面積増加率と電圧降下との関係図である。

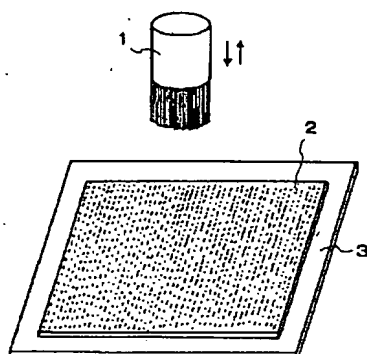
【図4】表面に微細凹凸パターンをエッチング加工した金属ロールにリチウムを通し、表面に多数の凹部を設ける工程の概念図である。

【図5】実施例2および比較例に述べた各々の試験において各サイクルのパルス放電によって最も電位の下がった点を結んだ図である。

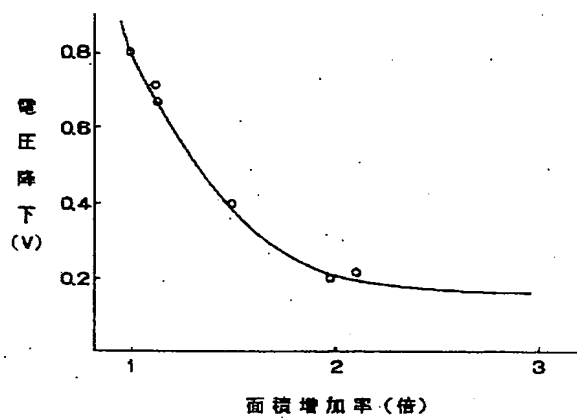
【図2】



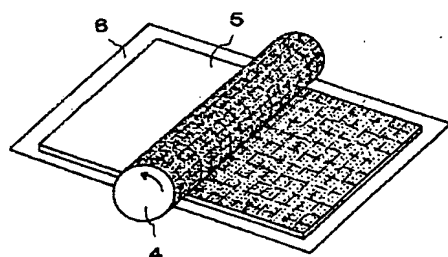
【図1】



【図3】



【図4】



【図5】

